

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-509338

第7部門第1区分

(43)公表日 平成7年(1995)10月12日

(51)Int.Cl.
H 05 B 33/10
C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号
6929-3K
Z 9280-4H
6929-3K

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全12頁)

(21)出願番号 特願平6-504319
(86) (22)出願日 平成5年(1993)7月26日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)1月27日
(86)国際出願番号 PCT/GB93/01573
(87)国際公開番号 WO94/03030
(87)国際公開日 平成6年(1994)2月3日
(31)優先権主張番号 9215928.4
(32)優先日 1992年7月27日
(33)優先権主張国 イギリス(GB)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71)出願人 ケンブリッジディスプレイテクノロジ
ー リミテッド
イギリス国、ケンブリッジシービー1
2ジェーピーステーションロード 13
(72)発明者 フレンドリチャードヘンリー
イギリス国、ケンブリッジエスピー3
9エルジー パートンロード 37
(72)発明者 ホルムズアンドリュー ブルース
イギリス国、ケンブリッジシービー2
2エイエル ニュートンロード 19
(74)代理人 弁理士 千葉 利宏(外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置の製造

(57)【要約】

正および負の電荷担体注入電極の間に半導体共役重合
体の層を備えるエレクトロルミネッセンス装置におい
て、半導体共役重合体の層と負の電荷担体のための電荷
担体注入層との間にバリヤ層を配置する。バリヤ層は、
例えば反応性の電荷担体注入層により放出された移動性
のイオンから半導体共役重合体の層を保護する。バリヤ
層は、場合によってはそれ自体発光性のものとすること
もできる。

請求の

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、
正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、
可溶性の共役重合体であって、励起された際に所定の波長の放射を発するよう
に選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、
負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、
前記層によって電界をかけることを可能とする手段と、
第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合
体の第2のバリヤ層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

2. 請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体
注入層がインジウム-酸化錫(ITO)であることを特徴とするエレクトロルミ
ネッセンス装置。

3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の
電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス
装置。

4. 請求項1、2または3のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置
において、第2の層が前駆体から共役重合体へと熱変換により変換されたもの
であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

5. 請求項1、2、3または4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス
装置において、第2の重合体層も放射を発し得るものとし、第1および第2の層
の厚さが、これら的一部が該装置の発光領域に少なくとも存在するよう選択され
ることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

6. 請求項1乃至5のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、
第2のバリヤ層が、PPVおよびPPVの前駆体共役重合体から調製される共
役重合体およびポリ(2,5-ジメキシ-2-フェニレン-ビニレン)PDMe
OPVよりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス裝
置。

7. 請求項1乃至6のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい

て、第1の層が、MEH-PPV(2-メチルベンチ
ロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロ
キシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-デシ
ロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5
ジアルコキシフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネ
ッセンス装置。

8. 請求項1乃至7のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体の第1の層と第2のバリヤ層との間に第3の層を備え、第
3の層が発光性の半導体共役重合体であることを特徴とするエレクトロルミネ
ッセンス装置。

9. 請求項8に記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、テ
トラヒドロオクタフェニウム(THT)残渣性基前駆体重合体から加工されたPP
Vであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項8に記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担
体注入層に隣接する前駆体から変換された不溶性の共役重合体の第4の層がある
ものとすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中で可溶性の重合体の第1の層
を付着させ、

第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の第2の層を付着させ、
装置を熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、
工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

12. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にバリヤ層を付着させ、前記バ
リヤ層は、不溶性で頑丈な半導体共役重合体からなり、
前記バリヤ層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を

付着させる、

工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

13. 請求項11または12記載のエレクトロルミネッセンス装置の製造方法
において、第2の層を乾燥した後に前駆体の第3の層を配置する工程を更に含み、
その後に熱処理工程を実施して第2および第3の層の前駆体をそれらの共役重合
体へと変換することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

14. 請求項11、12または13のいずれかに記載の製造方法において、重
合体および当該またはそれぞれの前駆体を配置する工程をスピンドルコートにより行
うことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

15. 請求項11記載の製造方法において、可溶性の重合体の第1の層を、ク
ロロホルム、ジクロロメタンのようなハログン化炭化水素、テトラヒドロフラン
のようなエーテル、シクロヘキサンののようなケトンよりもなる群から選択される
第1の溶剤の溶液中でMEHPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネ
ッセンス装置の製造方法。

16. 請求項10または14記載の製造方法において、前駆体の形態の第2の
層を、メタノールおよび水よりもなる群から選択される溶剤中のPPVとすること
を特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

17. 請求項11乃至15のいずれかに記載の製造方法によって製造したこと
を特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

明細書

エレクトロルミネッセンス装置の製造発明の分野

この発明は、エレクトロルミネッセンス装置 (electroluminescent devices)
およびその製造、特に発光層として共役重合体を有するこの種のエレクトロルミ
ネッセンス装置 (デバイス) に関する。

発明の背景

本発明が関する種類のエレクトロルミネッセンス装置は、例えばPCT/WO90/131
48号に記載されている。パロウズ (Burroughes) らによるネイチャ (Nature)
(1990) 347, 539の記事およびブラウン (Braun) とヒーガー (Heeger) による
アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) (1991) 58,
1982の記事も参照することができる。

これらの装置 (デバイス) は、溶液加工技術を使用して大きな面積に渡って作
製することができるため、大面積の平坦なパネルディスプレイとしての可能性を
与えるものである。これらのエレクトロルミネッセンス装置 (E-L) の基本的な
構造は、2つの電極の間に挟持された重合体膜を備えるものであり、電極の一方
によって電子が注入され、もう一方によって正孔が注入される。

ネイチャー誌 (Nature) の参考文献では、電荷注入電圧の選択により電子およ
び正孔の注入割合のバランスをとる重要性が認識されている。このような重合体
については、電子の注入および転送の方が正孔の場合と比較して速成するのがよ
り容易でないことは明らかであるが、このことは、アプライド フィジックス
レターズ (Applied Physics Letters) 誌の記事に説明されているように、カル
シウムのような低い仕事関数の金属を陰極接点層として使用した場合に、デバイ
ス効率が改良されるという事実によって示されている。ホトルミネッセンスに関する
研究から、このような重合体における励起子について、放射活性のない重要な
減衰チャネル (non-radiative decay channel) は、消光部位として作用する

帶電欠陥への効起子の遮断によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与えるものであり、発光（重合体）層とカルシウム（電極）層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ（メチルメタクリレート）PMMAマトリックス中の分子半導体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（ブチルPBD）が使用されている。この層は、金属接点への効起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するよう働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード：色および効率の制御」、ピー、エル、バーン（P. L. Burn）、エー、ピー、ホームズ（A. B. Holmes）、エー、クラフト（A. Kraft）、エー、アール、ブラウン（A. R. Brown）、ディー、ディー、シー、ブラッドレイ（D. D. C. Bradley）およびアル、エイチ、フレンド（R. H. Friend）、シンボジウムエヌ（N）、エムアールエス（MRS）秋季年会、ボストン、1991年12月、エムアールエス（MRS）シンポジウム講演録、247, 647-654 (1992) を参照することができる。

例えば、PCT/WO92/03490号に記載されているように（この内容を参考によりここに援用する）、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)は、PPVに対して0.4eV程度レッドシフトする。PPVとポリ(2,5-ジメトキシ-2-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整(fine-tuning)が可能となる。更に、前駆体残基性基(precursor leaving-groups)の制御した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による鎖に沿う共役が中断することによって達成される。

本発明者らは、電極の間に1を越える共役重合体の層を有するデバイスによつて顕著な利点が得られることを見出した。この種の構造の1つの利点は、本出願人による同時係属中の出願番号号（Page WhiteとFarrer Ref. 74 149/VRD）（この内容を参考によりここに援用する）に記載されているように、より広いスペクトルの発光放射を達成することができる点である。

1つの特に適切なカラー発光層は、可溶性の共役重合体、ポリ(2-メトキシ

-5-(2-エチルヘキシロキシ)-4-フェニレンビニレン)MEHPPVである。同様に、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、または、ポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)をカラー発光層として使用することができる。他の適切な層はポリ(3-ドデシルチエニレン)である。本発明の1つの目的は、これらの、および類似する層が有効に機能し得るよう保証されるデバイスを提供することである。

発明の要旨

本発明の1つの面によれば、正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、可溶性の共役重合体であって、効起された際に所定の波長の放射を放出するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、前記層を横切って電界をかけることを可能とする手段と、第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合体の第2のバリヤ層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置が提供される。

第1の電荷担体注入層は、インジウム-酸化錫(ITO)とすることができる。第2の電荷担体注入層は、一般に低い仕事函数を有すると共に反応性である、例えばカルシウムからなる物質とする。よって、不溶性の重合体層は、反応性の電荷担体注入層によって放出された移動性のイオンから可溶性の重合体層を保護するよう働く。

第2の層は、熱変換によって共役重合体への前駆体から変換されたものとすることができる。

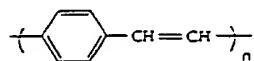
共役重合体のバリヤ層を提供する他の方法には、溶液もしくは溶融処理、または気相蒸着が含まれる。他の方法では、重合体層を載置し、その場で実施する架橋結合反応によって、これを不溶性かつ頑丈なものとする。

第2の重合体層も放射を行うことができ、第1および第2の層の厚さは、これら的一部が少なくともデバイスの発光帯域内にあるよう選択することができ、こ

れにより両者の層から放射が行われる。ここで使用する「共役重合体」という用語は、主鎖が完全に共役し、鎖の長さに沿って延長されたパイ分子軌道を有するか、または実質的に共役するが、主鎖に沿って種々の位置で無作為にもしくは規則的に共役が中断される重合体を示すものである。その範囲には、ホモ重合体および共重合体が含まれる。本発明では、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムを形成し得る共役重合体のいずれかの組合せを利用することができる。

特に、好適な共役重合体には、ポリ(p-フェニレンビニレン)PPVおよび当該重合体を含む共重合体が含まれる。それぞれの層に対して使用される重合体の好適な特徴としては、酸素、湿分および昇温した温度に対する露点に対して安定であるべきであり、下部層に対する良好な接着性、熱およびストレスにより誘導される亀裂に対する良好な抵抗性、収縮、膨脹、再結晶化または他の形態変化に対する良好な抵抗性を有するべきである。更に、重合体層は、例えば、高い結晶化度および高い溶解温度によって、イオン/原子移動過程に対して弾力的であるべきである。特に好適な重合体は、前記言及した文献、特にPCT/WO90/13148号（この内容を参考によりここに援用する）に記載されている。

共役重合体の層は、好ましくは次の式：

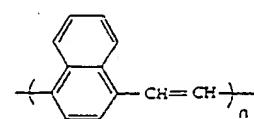


(式中、フェニレン環は、必要に応じてアルキル（好ましくはメチル）、アルコキシ（好ましくはメトキシまたはエトキシ）、またはハロゲン（好ましくは塩素または臭素）からそれぞれ独立に選択される1以上の置換基を担持し得る)のポリ(p-フェニレンビニレン)【PPV】の層とする。

その置換された誘導体を含むポリ(アリーレンビニレン)のいずれか、またはポリ(アリーレン)のいずれから適切である。この明細書全体に渡って、「アリーレン」という用語は、ヘテロアリーレン並びに融合環構造を含む1以上の環構造を組入れたアリーレンを含む全ての種類のアリーレンをその範囲に包含することを意図する。

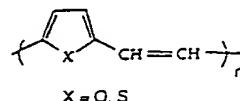
ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導される他の共役重合体も、本発明のエレクトロルミネッセンス装置における重合体膜として使用するのに適切である。この種の誘導体の典型的な例は、次のようにして誘導される重合体である：

(i) 式(i)のフェニレン環を融合環系により置換する、例えば、フェニレン環をアントラセンまたはナフタレン環系により置換して、例えば、次のような構造を与える：



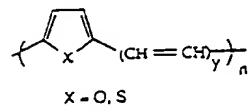
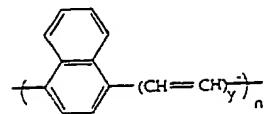
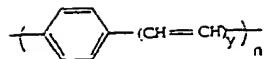
これらの代替的な環系も、フェニレン環に関して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(ii) フェニレン環を環素環系、例えば、フランまたはチオフェン環により置換して、例えば、次のような構造を与える：



前記同様、環素環も、フェニレン環に関して前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(iii) それぞれのフェニレン環（または(i)および(ii)に前記したそれぞれの他の代替的な環系）に関するビニレン部分の数を増加させ、例えば次のような構造を与える：



(式中、yは2、3、4、5、6、7…を表す)

ここでも同様に、現系は前記した種々の置換基を担持することができる。

これらの種々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有し得る。

本発明で使用するのに特に適切な他の重合体は、PCT/WO92/03490号（この内容を参考によりここに援用する）に記載されている半導体共重合体である。好適な態様では、共重合体は共役ポリ（アリーレンビニレン）共重合体であり、共重合体の膜の形成の際の除去に対して実質的に安定な降解基を含ませることにより飽和した一定割合の共重合体のビニル基を有するものである。飽和したビニル基の結合により共役の程度を調節し、これにより共重合体の半導体バンドギャップを変調させる。

好ましくは本発明で使用する重合体は、共役した形態へと実質的に変換される前駆体として、または本質的に可溶性の重合体として加工され得るものとする。ここで言及する重合体の幾つかは電界発光性であり、第1の層のために選択することができる。他のものは電界発光性の性質を有さないが、第2のバリヤ層のた

めには適切である。

好適な態様では、可溶性の共役重合体層は、ポリ（2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン）、例えば、ポリ（2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシロキシ）-1,4-フェニレンビニレン）、MEHPPVとし、不溶性の重合体層は、PPVおよびポリ（2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン）、PDMeOPVの前駆体共重合体から用意される共重合体とする。不溶性の重合体層はPPVと/orすることができる。

1つの好適な態様では、可溶性の層とポリ（p-フェニレンビニレン）、PPVの不溶性の層との間に第3の層があるものとし、これをテトラヒドロオクタフェニウム（THT）残基（(THT)-leaving）前駆体重合体から加工する。適切に選択した厚さにより、3つの層の全てが発光することができる。異なる態様では、第1の電荷担体注入層に隣接して、前駆体から変換した不溶性の共役重合体の第4の層がある。第2の層における前駆体の共役重合体への変換により、酸（H+イオン）が放出されるが、電荷注入層に隣接する第4の重合体層は、これらのH+イオンによる化学的攻撃から電荷担体注入層を保護するよう働く。正の電荷担体注入層に隣接する第4の重合体層は、不活性とするか、または遮断性の官能基（例えば、PPVのメトキシ置換前駆体重合体、ジメトキシPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニカルバゾール、ジメチルPPVと他により高いバンドギャップの重合体との配合物）を担持するものと/orすることができ、発光活性への正の電荷担体の転送を助成する。

本発明の他の面によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、以下の工程：

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中の可溶性の重合体の第1の層を付着させ、

第2の溶剤の溶液中の前駆体の形態の第2の層を付着させ、

デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、

負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、
を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供され

る。

本発明の他の面によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、以下の工程：

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記第1の電荷担体注入層の上に、励起された際に放射をするように選択されたバンドギャップを有する可溶性の半導体共役重合体の少なくとも1つの層を付着させ、

当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にバリヤ層を付着させ、前記バリヤ層は、不溶性で頑丈な半導体共役重合体から構成するものとし、

前記バリヤ層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供される。

この発明は、前記特定した方法のいずれか1つによって製造されたデバイスも含まれる。

本発明者らは、驚くべきことに、通常丈夫でない可溶性重合体の層の頂部上の前駆体經由重合体の十分な変換を、可溶性の重合体を損なうことなく達成することができるを見出した。然変換のための好適な温度200°Cでは、通常は可溶性の重合体層は溶融または軟化することが予期される。

可溶性の重合体は、第1の溶剤には可溶性であるが第2の溶剤には可溶性ではないよう選択し、重合体への前駆体は、第2の溶剤には可溶性であり第1の溶剤には可溶性ではないよう選択する。

これにより、多層デバイスを構成するために本発明の方法を利用することが可能となる。

1つの態様では、第2の層が乾燥した後に、前駆体の第3の層を載置する更なる工程がある。その後に熱処理工程を実施し、第2および第3の層の前駆体をそれらの共役重合体へと変換する。

好ましくは、重合体および前駆体を載置する工程はスピンドルによって行うものとする。

本発明が関する種類の多層エレクトロルミネッセンス装置は、強度、機械的剛性、高温における安定性、および前駆体の重合体への変換の際に放出されるイオンの拡散または移動に対する抵抗性を有する。同時に、可溶性の重合体の望ましい性質、例えばその望ましい色または発光についての高い効率を活用することができる。

好適な態様では、可溶性の重合体はポリ（2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン）とする。例としては、MEHPPV、ポリ（2-メトキシ-5-（2-メチルベンチロキシ）-1,4-フェニレンビニレン）、ポリ（2-メトキシ-5-ペンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン）、およびポリ（2-メトキシ-5-デシロキシ-1,4-フェニレンビニレン）、または長い可溶化アルコキシ基、直鎖または分岐とする少なくとも1つのアルコキシ基を有する他のポリ（2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン）がある。他の適切な可溶性の共役重合体は、ポリ（アルキルチエニレン）から選択するこどもできる。1つの例はポリ（3-ドデシルチエニレン）である。

本発明では、負の電荷担体を注入する第2の電荷担体注入層に対して、その一方の側で可溶性の重合体を保護する。好ましくは、それぞれの前駆体から変換した不溶性の重合体層によって両方の側で可溶性の重合体を保護する。

従って、本発明は、異なる溶剤中での重合体および/または前駆体の異なる溶解度により、下部層上への重合体の層の配置を可能とするエレクトロルミネッセンス装置の製造を企図したものである。よって、1つの態様では、PPV前駆体重合体層を、MEHPPVの層の頂部上にスピンドルする。前駆体重合体は、MEHPPV（これはそれ自体はクロロホルム溶液から付着させる）の溶剤ではないメタノールの溶媒とする。メタノールの代替物として水を使用することができる。クロロホルムの代替物として、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、またはテトラヒドロフランのようなエーテルを使用することができる。更多的代替物として、ケトン、好ましくはシクロヘキサンを使用することができる。

本発明のより良い理解のために、またこれをどのように実施して効果をもたらすかを示すために、添付図面を参照して以下に説明する。

図面の簡単な説明

図1a、1bおよび1cは、a) PPV、b) PPVとPDMeOPVとの共重合体、およびc) MEHPPVの化学構造を示す。

図2aは、対数-対数目盛で4つのデバイスのそれぞれの電界の強さに対する電流密度を示す。

図2bは、等分目盛で電圧に対する電流密度を示す。

図3a～3dは、4つのエレクトロルミネッセンス装置I～IVの構造を模式的に示す。

図4は、(a) サンプル1、(b) サンプル111、(c) サンプル1、(d) サンプルIV、(e) 単層共重合体エレクトロルミネッセンス装置、(f) 単層PPVエレクトロルミネッセンス装置の電界発光スペクトル(全て1のピーク発光に対して標準化しオフセットしたもの)、(g)～(i) 重合体a、bおよびc自身の吸収スペクトルを示す。曲線gは重合体c) MEHPPVに対応し、曲線hは重合体a)に対応し、曲線iは重合体b)に対応する。

好適な態様の説明

3つの異なる半導体ポリ(アリーレンビニレン)を、この発明を説明するため使用する。

(a) (図1a) ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVを、メタノールに可溶性のテトラヒドロチオフェニウム(THT)残留性前躯体重合体から加工した。PPVは、約2.5 eVのペーク*バンドギャップを有する。

(b) (図1b) PPVへのランダム前躯体共重合体と、メタノールに可溶性であるポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとから共重合体を調製した。単量体の供給比率は9:1とした。この種の共重合体の合成は、例えば、ビー、バーン(P. Burn)らによりエムアールエス(MRS)、ボストン、1991年で提示され、マット、レス、ソック、シンプ(Mat. Res. Soc. Symp.) 1992 247, 647-654で公開された「共役重合体に基くLED:色および効率の制御」と題された論文に記載されている。ここで使用する実験条件下で、熱変換の後に得られる重合体のバンドギャップは、ジアルコキシ置換フェニ

レンに隣接するビニル炭素に由来するものと想定されるいないメトキシ基の存在のために、PPVに対してブルーシフトする。この結果得られる共重合体は、約2.6 eVのペーク*バンドギャップを有する。

(c) (図1c) 使用した第3の重合体は、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVである。長いアルキル側鎖基のために、PPVのこの導体は可溶性であり、クロロホルムから加工するものとした。これは約2.2 eVのペーク*バンドギャップを有する。

PPVのTHT残留性前躯体および共重合体の両者は、溶剤の浴液でのスピニコートにより乾燥することのできる種類のものであり、乾燥させると安定な層を形成し、この上に更なる層を乾燥することができる。これにより、一旦層を乾燥せたならば、付加的な重合体層の後続する付着により最初の層が除去されることができないため、多層構造の構成が可能となる。2つのTHT残留性前躯体重合体はクロロホルムに不溶性であるが、メタノールには可溶性である。MEHPPVはクロロホルムに可溶性であるが、メタノールには不溶性である。この溶剤の差異により、MEHPPVの除去を伴うことなくMEHPPVの層の頂部上に前躯体の層をスピニコートすることが可能となる(逆もまた同じ)。かくして3つの異なる重合体により構成される多層構造を作製した。

共役重合体の多層デバイスを次のように構成した。インジウム-酸化錫(ITO)法覆したガラス基板をアセトンを用いて、その後にプロパン-2-オール(オール)を用いて、両者とも超音波浴中で完全に清浄化した。重合体または前躯体の層(前記説明したように一方が他方の頂部上にあるものとする)をスピニコートすることにより多層構造を形成した。全ての層は窒素を満たしたグローブボックス(O₂とH₂Oの含有量: 10 ppm)内でスピニコートした(全ての後処理の加工工程もこの中で行った)。重合体層の膜厚は、スピニ速度および浴液濃度の両者の調節によって次のように設定した: 共重合体は20 nm、MEHPPVは50 nm、およびPPVは50 nm以上。個々の重合体層および全体の重合体層の厚さは、デクタクIIA表面輪郭測定装置(Dektak II A surface profile r)を用いて測定した。200°Cで真空中(10⁻⁴トル)にて12時間サンプル

を熱変換し、前躯体重合体を変換した。カルシウム接点をサンプルの上に真空蒸着させ、サンプルを密封封止した。サンプルの面積は1 mm²とした。ここでは4つの多層デバイス構造について検討した。構成の詳細を表1にまとめると共に図3a～3dに示す。

図3aに示すデバイスIを形成するために、最初に共重合体(b)への前躯体を用いて20 nmの厚さで(層21)、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1をスピニコートした。この層を乾燥させた後、PPV(a)への前躯体を230 nmの厚さで(層22)スピニコートにより載置し、乾燥させた。最後に、MEHPPV(c)の層23を50 nmの厚さでスピニコートにより載置した。層21および22はメタノールの浴液に載置し、層23はクロロホルムの浴液に載置した。その後にサンプルを熱処理し、層21では共重合体へと、層22ではPPVへと前躯体の熱変換を生起させた。最後に、層23上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3bに示すデバイスIIは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、50 nmの厚さでMEHPPVの第1の層31をスピニコートし、これを乾燥させた後、PPV52への前躯体を50 nmの厚さでスピニコートにより載置した。第1の層31はクロロホルムの浴液に載置し、第2および第3の層32、33はメタノールの浴液に載置した。デバイスを熱処理し、層32および33の前躯体をそれぞれ重合体PPVおよび共重合体へと熱変換した後、カルシウム接点2を層33の上に真空蒸着した。

図3cに示すデバイスIIIは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体への前躯体の第1の層41を20 nmの厚さでスピニコートした。前躯体を乾燥させた。MEHPPVの第2の層42を50 nmの厚さでスピニコートにより載置して乾燥させた後、PPVへの前躯体の第3の層43を150 nmの厚さでスピニコートにより載置する。この層が乾燥した後、共重合体への前躯体の第4の層44を20 nmの厚さでスピニコートにより載置した。その後デバイスを熱処理し、前躯体をそのそれぞれの共役重合体へと熱変換し、層44の上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3dに示すデバイスIVは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板上に、共重合体51への前躯体を20 nmの厚さでスピニコートした。その後これを乾燥させた。PPV52への前躯体を30 nmの厚さでスピニコートにより載置して乾燥させた後、共重合体53への前躯体を20 nmの厚さでスピニコートにより載置した。その後サンプルを熱処理し、第3の層53上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

これらの構造において、カルシウム接点2は負の電荷担体を注入するための陰極として働き、インジウム-酸化錫は正の電荷担体を注入するための陽極として働く。参照番号4は負の接点を示し、参照番号6は正の接点を示す。

デバイスI、II、IIIおよびIVにおいて、カルシウム接点2に接続する層は、熱処理後に普通浴液に不溶性である共重合体の層である。この層は、発光領域への電荷担体の注入を可能としながら、陰極を化学的攻撃から遮断するバリヤ層として作用する。共重合体のこの層は、反応性の陰極から放出された移動性のイオンの重合体層を介する逆戻り抵抗するようにも働く。更にこれは、強度、機械的剛性および高温における安定性をデバイスに与えるものもある。更にこれは、必要な色や発光の高い効率のようなMEHPPVの望ましい性質を活用できるよう、可溶性の重合体(MEHPPV)を保護するものである。図1bに示したものに代えてバリヤ層として使用することのできる他の共役重合体または他の重合体には、PPVのメトキシ置換前躯体重合体、ジメトキシPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニルカルバゾール、ジメチルPPVと他のいずれかのより高いバンドギャップの重合体との配合物がある。

前記説明したように、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板はデバイスの陰極として働く一方、カルシウム接点2は陰極として働く。これらにより、層を横切って電界をかけるのを可能とする手段が構成される。

ケイスレイ(Keithley)230電源を用いてITOに対して正のバイアスをかけることによりデバイスを駆動し、ケイスレイ195 Aマルチメーターを用いて電流をモニターした。ITO基板を介して電界発光(EL)を観察した。一体化された光出力は、大面積の校正したシリコンフォトダイオードをフォトアンペアモードでモニターし、1 MΩの抵抗体に対する電圧としてフォト電流を測定した。

スペクトル解像Eと測定は、コデルグ (Corder) ダブルモノクロメーターとハマツR 943-02光電子増倍管とを使用して行った。注入した電荷当たり生成されたフォトンとしてここで定義する内部量子効率は、約 5 c.d./m^2 のデバイス輝度で測定した。内部量子効率を計算する際は、ブラウン (Brown) らにより著述された「合成金属 (Synthetic Metals)」の1992年版の記事に記載されているように、ガラス基板による屈折の効果を考慮した。UV/可視吸収スペクトルは、シリカ基板上にスピンドルコートした重合体のサンプル上で、パーキン・エルマー (Perkin Elmer) λ 9分光光度計を用いて記録した。

4つのデバイス構成は、赤~黄/緑の色の発光を示す。これらのデバイスについての電気的および光電的の強さを表1、並びに図2a, 2bおよび4に示す。表1では、インジウム-酸化錫から始まる数字の順序で層に番号を付けている。図2aおよび2bでは、異なる厚さで組合せられた重合体層は異なる駆動電圧を与えるが、これらは電界に対する電流密度について汎用的な曲線を与えるよう目盛り付いていることが銘記されるべきである。図2bは、4つのデバイスの電界電圧特性に対する電流密度を示す。図4は、個々のデバイスからの発光スペクトルを示す (スペクトルは、ピークの発光波長で新しいピーク高さを与えるよう相殺し標準化したものである)。PPVおよび共重合体の単層デバイスからの発光スペクトルも示す。3つの重合体の吸収スペクトルも示すが (曲線g, h, i) (1のピークルール×吸収係数を与えるよう標準化した)、異なる光学的バンドギャップを示している。

図2aおよび2bは、順バイアスの下での電流密度は、当初電界によって決定されることを明らかに示す (個々の層の厚さの合計により割った印加電圧として計算した)。ビー、ニル、バーン (P. L. Burn) らによる前記参考文献で言及されたPPVおよびアクリルPBD/PMMA層を用いて形成されたデバイスについて得られた結果と異なり、ここで検討したデバイスは重合体層の間の界面における空間電荷の大きい蓄積を示さない。また、金属電極層と接触する重合体についてのバンドギャップの小さな差異が、電荷注入のための閾値電界に実質的に影響を与えることもない。

個々の構造は所定範囲の異なる発光色を与えるが、これらを解析することによ

り、どの重合体層が励起子活性のための部位として作用しているかを特定することができる。

構造Iは、唯一の重合体層、この場合はMEHPPVの発光スペクトル特性を示すのみの構造であった。PPVまたは共重合体層で遮断する励起子からの発光に対する寄与はない。約2.35 eVのエネルギーでは発光がないスペクトルに対する寄与はない。約2.35 eVのエネルギーでは発光がないためであるが、これに対してPPVおよび共重合体の両者の発光スペクトルは、2.35 eVで強い発光強度を有する。恐らくこのために、電子の注入がデバイスにおける制限過程となり、このため電子および正孔が電子注入カルシウム接点2に隣接する再結合帯域で会合うこととなる。MEHPPV層で形成された励起子が、より大きいバンドギャップを有する他の重合体層へと移動するのは好ましくない。同じ議論によって、PPV層からの発光スペクトルに対する寄与が何らないことには、この層では電子-正孔の捕獲 (electron-hole capture) が生じておらず、このため電界の影響下で電子はMEHPPV層を介してPPV層へと移動しないことを示している。共重合体およびPPV層は、正孔転送層として作用している。発光スペクトルは、驚くべきことに、熱変換過程はMEHPPVに損傷を与える、またはこれを変化させないことも示している。

構造IIは構造Iと同一の重合体層の組合せを有するが、他の様式で構成されたものである。このデバイスの発光スペクトルは、発光は1.55 eV未満から2.5 eVを越えて広い。1.75 eVでは、PPVおよび共重合体の両者は無視し得る発光であるが、サンプルIIの発光はなおピーク発光の1.5%を越えており、これはMEHPPV層に局在する励起子の放射活性の減衰による者である。同様に、2.35 eVではMEHPPVの発光はゼロであるが、サンプルIIの発光は、このサンプルについてのピーク発光のなお30%を越えているため、このエネルギーにおける発光は共重合体またはPPV層に局在する励起子の減衰による。従って、このデバイスは、明らかにIを越える重合体層から発光する共役重合体デバイスの例である。種々の重合体層における励起子の発生の性状は後に説明する。

構造IIIは、構造IIの場合と極めて類似する発光スペクトルを有する。従って、このデバイスの発光は、前記説明したのと同じ理由により、MEHPPV

層およびPPVまたは共重合体層の少なくとも1つに局在する励起子の減衰によって影響される。付加的な共重合体層は、発光スペクトルに対しては無視し得る効果を有するものであると考えられ、ITOに隣接する付加的な共重合体層には励起子は実際に局在しないと推定される。このデバイスも、MEHPPVが他の層によって両方の接点から分離されているために、重合体多層デバイスの塊質の中で励起子の減衰が生起する例である。

構造IVは、PPV層および共重合体層の両者からの寄与のある発光スペクトルを有する。発光スペクトルは、2.07, 2.26および2.39 eVでフォノン構造を示すが、これは共重合体におけるよりも明瞭であるにも拘らず、PPVの場合より明白なものではない。

これらのデバイスは負および正の電圧における電子および正孔の注入によって作動し、電子-正孔捕獲を伴って励起子を形成し、これがその後放射活性をもって減衰し得る。幾つかの重合体の層の導入に伴う電流密度-電界の強さの大きな変化はないため、恐らく、これらの層の間の界面における空間電荷の蓄積による電荷の針じ込めは殆どまたは全くない。よって、内部電界の変更是殆どなく、電荷注入および電荷移動の条件は、類似するバンドギャップを有する幾つかの重合体の層の存在によってそれ程影響を受けない。

構造I～IVでは、幾つかの重合体層における発光は、50 nmを越える合計の厚さの発光帯域で観察することができる。この広い発光帯域を生じさせる移動性の分子層を同定するのは興味深い。移動性の分子層の2つの候補は、(i) 電荷担体および(ii) 中性励起子である。これらの荷電した分子層および中性の分子層の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の分布が広い発光帯域を生成するよう作用する境界からの範囲における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起粒度の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を説し、2つの機構によって生ずる幅の見掛けを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半径 r 捕獲 ($r_{capture}$) の球体内で生起するものとし、この引力は熱エネルギーを越えるものと考えよう。すると：

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{capture}}$$

$$\epsilon_{capture} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{capture} \approx 1.4 \text{ nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体輸送のバリヤの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例I～IVで使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度 j および担体移動度 μ の電界 F では、担体密度 p は次の式によって与えられる：

$$p = j / eV = j / eF\mu$$

$j = 1 \text{ mA/cm}^2$ および $F = 10^4 \text{ V/m}$ の典型的なデバイスの動作値をとり、大半の類似する共役重合体において観察されているように、移動度 $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ と仮定すると、 p 型の担体は担体密度 $p = 6.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ を与える。これは約120 nmの担体-担体分離を与えるものである。

電子が移動度 μ_e を有するとすると、時間 t において電子が受ける衝突の数は $t F (\mu_e + \mu_h) p_0$ である (式中、 p_0 は衝突断面積である)。全ゆる衝突が捕獲に帰着すると仮定すると、次の式によって与えられる電子-正孔捕獲帯域の幅 $W_{capture}$ を見積ることができる：

$$W_{e-h} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p) p \sigma} = \frac{\mu_n \mu_p \sigma \bar{F}}{(\mu_n + \mu_p) \sigma} = \frac{(\mu_n \mu_p) \bar{F}}{(\mu_n + \mu_p) p F_{capture}^2}$$

ここでこの値を使用し、前記見掛けた正孔の移動度に基づき、かつ等しい電子および正孔の移動度を仮定すると、およそ $W_{e-h} \approx 4000 \text{ nm}$ の値となることが分る。この幅は、ここで認められるより遙かに大きく、陰極付近の遙かに小さい厚さへの封じ込めは、遙かに低い電子の移動度に起因すると考えられる。

(i) 励起子伝導性

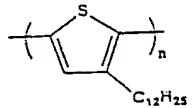
起点からの変位の固有分散 $\sigma^2 = D t$ を有する単純な励起子伝導式を想定することができる。0.25 ns を越える励起子の寿命 t が PPVにおいて測定されている。分子半導体における伝導係数 D の大きさの典型的な値は $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度であり、これらの共役重合体における係数はこれを越えない。従って、これらの値は、1~5 nm の励起子の伝導性の見掛けを与える。

多層発光は構造 I ~ IVにおいてのみ観察されるが、最初に構造 I の解析を考えることは有意義である。構造 I の発光スペクトルは MEHPPV の單一重合体層に特徴的であるため、再結合帯域は恐らく MEHPPV 層の 50 nm の厚さ内に限られる。前記した解析から、電子の移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ 未満である場合は、このような帯域厚さは、クーロン相互作用による電子-正孔捕獲に対するのみ一貫性のあるものである。有機半導体における少數の担体の移動度は、多数の担体のものよりしばしば有意に小さいため、これが真相であると考えられる。他の説明としては、MEHPPV 層から PPV 層への電子の移動に対するパリヤがあるため、再結合帯域が MEHPPV 層に制限されるというものである。

既に示したように、構造 I ~ IVにおいては、スペクトルシフトは、カルシウム接点に隣接するだけに止まらず層内で発光が生じることを示している。発光層の幅は電子-正孔捕獲帯域の幅に従って、決定されるというシナリオでは、電子は PPV から MEHPPV へと通過するため、これらの全ての構造における電子は PPV から MEHPPV へと通過するため、これらは重合体層を介して延長し、構造 I ~ IVにおいては 200 nm 以上に渡り、幾つかの重合体層を形成された後、幾つかの重合体層を介して延長し、構造 I ~ IVにおいては 200 nm 以上に渡り、幾つかの重合体層を形成された後、幾つかの重合体層を介して延長する。

エネルギー転送は、十分に研究された現象である。

この発明の異なる例を以下に説明する。MEH-PPV に代えて、異なる可溶性の共役重合体を使用する。使用する重合体はポリ(3-ドデシルチエニレン)、P3DT であり、その化学構造は次の通りである：



この重合体は、ドデシル側鎖によって可溶性であり、例えば、クロロホルムの溶液から処理される。これは良好なホタルミネセンスを示し、エレクトロルミネッセンス装置において機能することが示された。

例 I の 2つの前駆体絶縁層に代えて、ITO接点上で P3DT の層（厚さ 500 nm）を用い、更に頂部にスピンドルコートした PPV 前駆体の層を用い、その後に加熱して PPV へと変換し（200°C、12 時間）、例 I と同様の操作でデバイスを製造した。最終段階としてこの上にカルシウムを蒸着した。

このデバイスは電荷注入について高い閾値電圧を示し、容易に見ることのできる発光を与えるには 80 V 以上を必要とする。この高い駆動電圧は、P3DT 層の相当な厚さによるものである。このデバイスについての量子効率は約 0.08% であると認められた。

出力された光は肉眼では深い赤であると観察され、相当に PPV の赤に対して P3DT の発光の特徴を示した。PPV 層からの発光は P3DT 層を介して目視されたが、ITO／ガラス基板は、P3DT による PPV の発光の吸収によって強く減衰されたようである（PPV の発光は、より低いバンドギャップを有するため、P3DT の吸収バンドに該当する）。

このデバイスは種々の特質を示す：

(i) 発光は、陰極に直接接続していない層で生成される。PPV 層からも発光が観察されることが理由あるものとして期待される（例 I 参照）。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1つの層が他の層によって生成さ

れて放射活性をもつて減衰し、それが発光スペクトルを与える。よって、構造 I においては、再結合帯域は電子注入接点の 50 nm 以内であり、1つの層のみからの発光が観察される。MEHPPV 層を出る電子の運動に対するパリヤのために、再結合帯域は恐らくこの構造では制限される。

本発明者は、これらの ESR デバイスにおける特徴的な発光帯域の幅は、一部は電子-正孔捕獲についての統計処理により決定されると考えるが、他の可能な説明はある。この種のものの1つは、再結合は（構造 I におけるように）カルシウム接点に隣接する 50 nm の帯域内に生じ得て、再結合帯域から異なる発光帯域へのその後の励起子の転送があるというものである。この転送は幾つかの機構によって生じ得る。第1に、吸収およびより長い波長での再発光があり得るが、これはここで検討するデバイスについては意義のあるものではない。これについての1つの理由は、発光効率が 100% ではないとして、デバイス効率の付随する低下を認めるなどを予期し得るというものである。実験的には、例 I にまとめたように、1つのデバイスから他のデバイスに渡る効率の変動は殆どない。

第2に、1つの層から他の層への励起子の伝導がある可能性がある。PPV における一重項励起子についての放射活性寿命は 1 n 秒程度である。測定されたホタルミネッセンスの寿命はそれより短く、複数の非放射活性の減衰機構があることを示すが、寿命は室温では 250 ps 以上であり、これは減衰の前に重合体を介する励起子の伝導を可能とするものである。PPV の層内における光励起によつて生成した励起子の移動についての証拠は、吸収およびホタルミネッセンススペクトルの比較によって与えられる。吸収スペクトルにおいて予期されるフォノン構造が駆逐されるよう、銀間共役長さ、従つて、バンドギャップにおける相当な広がりを示す重合体サンプルにおいてさえ、発光スペクトルは明瞭なバイブロニック構造を示し、このように発光の前に形成された励起子が、中断されない共役の最大長さをもつて、従つて、より低いバンドギャップをもつて頭部分を移動したことを見ている。励起子の伝導は分子半導体においては十二分に研究されており、これらの共役重合体層における条件下では、直接ホッピングまたはフェルスター (Forster) 転送によって生じると考えられる。半導体中にドーパントとして選択的に導入することのできる、より長い波長の発光を有する発色団への

れた光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最適には改変されるべきである。

(ii) 更に、これは前駆体重合体の層が可溶性の重合体層上に逐次載置されたデバイスであつて、重合体の異なる溶解度の利点があり、共役形態へ変換するのに必要な熟処理の後も構造が残存するものである。

以上をまとめると、本発明者は、1 を越える層からの発光を伴う多層エレクトロルミネッセンス装置を製造できることを突き止めた。この種の多層構造は、所定範囲の用途においてデバイス特性を調節するために使用することができる。例えば、少なくとも 2 つの重合体層を同時に発光させるよう配置することができる。これにより、单層で達成できる場合より広いスペクトルの生成が可能となり（構造 I, III および IV 参照）、白色光源の製造を可能とすることができる。

突き止めた特に重要な点は、発光が生じるデバイスの領域を十分に広く配置することができるために、幾つかの重合体層が同時に発光することができるという点である。恐らく、この理由は、第1に、2 つの重合体層の間の界面で電荷の捕捉がない状態では、電子-正孔捕獲過程は少なくとも 50 ナノメートルの重合体の厚さを必要とし、このためこの厚さの領域で励起子が形成されることにある。第2に、一旦形成された励起子は減衰する前に伝導し得て、この伝導の過程により発光帯域の幅を更に広げることができる。本発明者は、最適の性能のためにには、以下の点を考慮するようデバイスを製造すべきであることを特定した。例から明らかなように、発光は通常は陰極に隣接する重合体の領域から見られるものである。このことは、電子の注入は正孔の注入より困難であり、かつてまたは電子は正孔より低い移動度を有することを示す。したがつて、1 を越える層からの発光は、適切な層を陰極に密接して付着させたデバイスで達成される可能性が高い。他の決定的な特徴は重合体層のバンドギャップである。重合体層の不適切な順序付けは、陰極に隣接して低いバンドギャップの重合体 (MEHPPV) が存在する例 I で認められたように、1 つの層のみにおける励起子の完全な捕獲を助成するような順序とする。

表1：4つの多層エレクトロルミネッセンス装置の特性

サンプル番号	I	II	III	IV
層1 厚さ (nm)	共重合体 20	MEHPPV 50	共重合体 20	共重合体 20
層2 厚さ (nm)	PPV 230	PPV 50	MEHPPV 50	PPV 30
層3 厚さ (nm)	MEHPPV 50	共重合体 20	PPV 150	共重合体 20
層4 厚さ (nm)			共重合体 20	
発光の色	赤	オレンジ	オレンジ	黄
量子効率、 η (%)	0.30	0.22	0.24	0.16
生成に必要な電界 (V/cm) :				
1 mA cm ⁻²	8.0×10^4	7.1×10^4	7.4×10^4	7.1×10^4
2 mA cm ⁻²	8.6×10^4	7.7×10^4	7.9×10^4	7.7×10^4

重合体層Iは、ITO接点の頂部に直接スピンドルコートした。カルシウム接点は、重合体層3（またはデバイスIIの場合は重合体層4）の頂部に蒸着した。

FIG. 1a

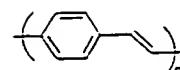


FIG. 1b

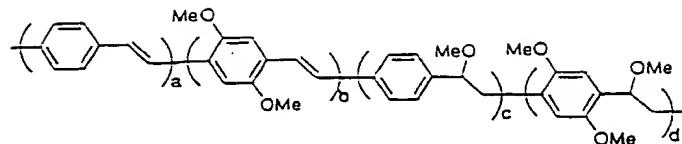
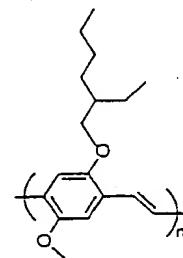
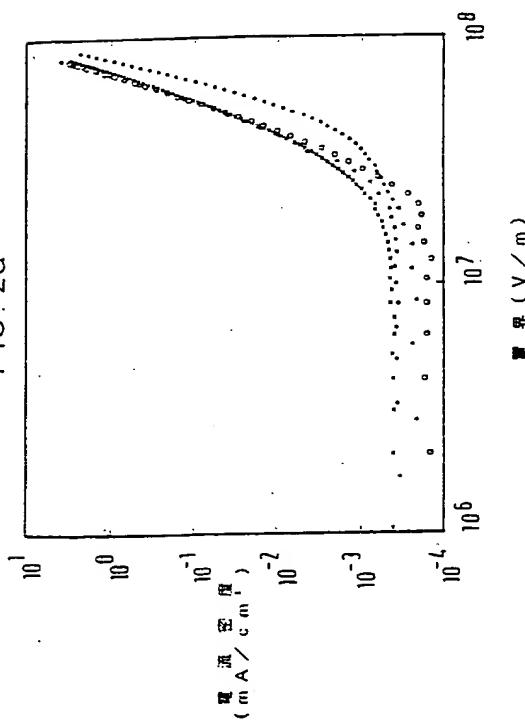
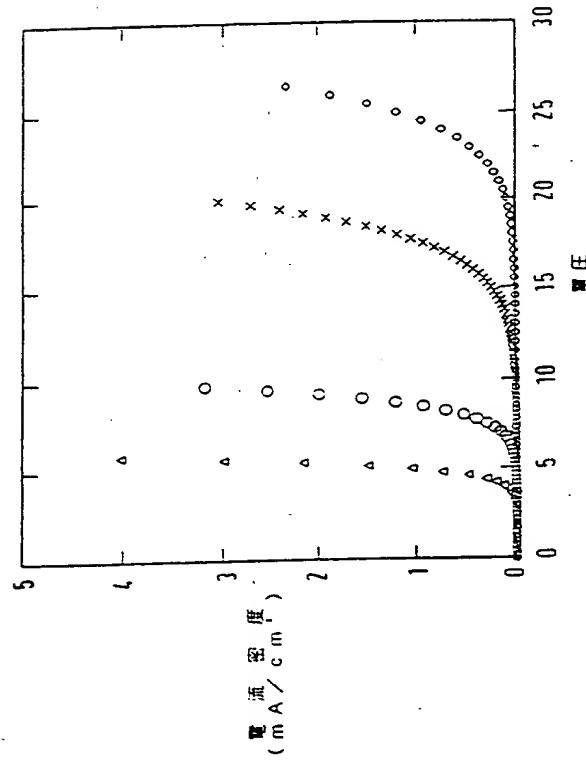


FIG. 1c

• 構造 I
• 構造 II
• 構造 III
• 構造 IV• 構造 I
• 構造 II
• 構造 III
• 構造 IV

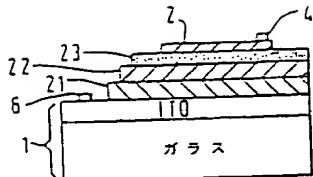


FIG. 3a

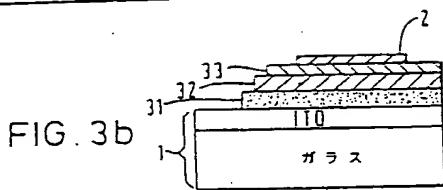


FIG. 3b

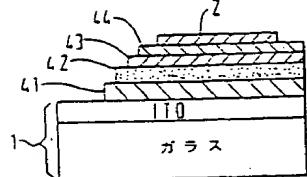


FIG. 3c

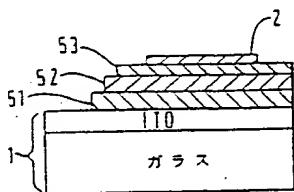


FIG. 3d

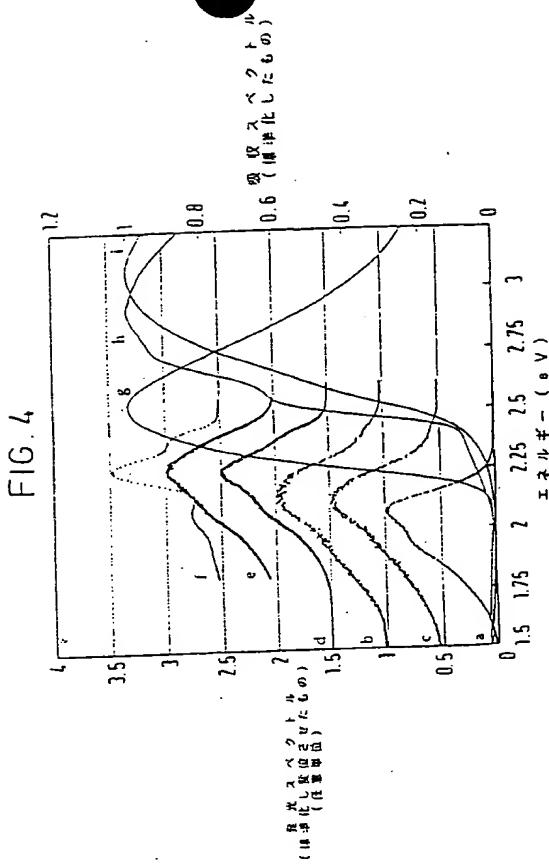


FIG. 4

補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)

平成 7年 1月 27日

特許庁長官 殿



1. 特許出願の表示 PCT/GB93/01573

2. 発明の名称 エレクトロルミネッセンス装置の製造

3. 特許出願人

住 所 (居所) イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェーピー
ステーション ロード 13

氏 名 (名称) ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド
(回 論) イギリス国

4. 代理 人

住 所 東京都渋谷区代々木二丁目7番7号
池田ビル (〒151) 電話 03-3320-1353

氏 名 (7766) 井理士 千葉 剛

5. 特許書の提出年月日

1994年 8月 2日

6.添付書類の目録
上申書

通

带電欠陥への励起子の放出によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与えるものであり、発光(重合体)層とカルシウム(電極)層との間に附加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ(メチルメタクリレート)PMMAマトリック中の分子半導体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチルPBD)が使用されている。この層は、金属接点への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するよう働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード：色および効率の制御」、ピー、エル、バーン(P. L. Burn)、エー、ピー、ホームズ(A. B. Holmes)、エー、クラフト(A. Kraft)、エー、アール、ブラウン(A. R. Brown)、ディー、ディー、シー、ブラッドレイ(D. D. C. Bradley)およびアール、エイチ、フレンド(R. H. Friend)、シンポジウムエヌ(N)、エムアールエス(MRS)秋季総会、ボストン、1991年12月、ニムアールエス(MRS)シンポジウム議事録、247, 647-654(1992)を参照することができる。

例えば、PCT/WO92/03490号に記載されているように(この内容を参考によりこに援用する)、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)は、PPVに対して0.4 eV程度レッドシフトする。PPVとポリ(2,5-ジメトキシ-2-フェニレンビニレン)、PDmEOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整(fine-tuning)が可能となる。更に、前躯体残基性基(precursor leaving-groups)の削除した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による損に沿う失役が中断することによって達成される。

本発明者らは、電極の間に1を越える共役重合体の層を有するデバイスによつて顕著な利点が得られることを見出した。この機の構造の1つの利点は、本出願人による同時保有中の出願番号PCT/GB93/01574号(Page WhiteとFarrer Ref. 74, 149/VRD) (この内容を参考によりここに援用する)に記載されているように、より広いスペクトルの発光放射を達成することができる点である。

請求の範囲

の分子量の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の位置が広い発光帯域を生成するよう作用する界面からの範囲における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起位置の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2つの機構によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲層がクーロン引力によって媒介され、半径 $r_{capture}$ ($r_{capture} \approx 1.4 \text{ nm}$) の球体内で生ずるものとし、この引力は熱エネルギーを越えるものと考えよう。すると：

$$KT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \text{ capture}$$

$$\therefore r_{capture} \leq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{capture} \approx 1.4 \text{ nm}$ となる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体伝送のパリヤの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例1 I ~ IVで使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度 j および担体移動度 μ の電界 F では、担体密度 p は次の式によって与えられる：

て、第1の層が、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-ジアルコキフェニレンビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

8. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体の第1の層と第2のパリヤ層との間に第3の層を備え、第3の層が発光性の半導体共役重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

9. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、テトラヒドロオフニウム(THT)残基基前駆体重合体から加工されたPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項8記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層に隣接する前駆体から変換された不溶性の共役重合体の第4の層があるものをすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中で可溶性の重合体の第1の層を付着させ、

第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の第2の層を付着させ、

装置を熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、

負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

工程を含み、可溶性の重合体を損なうことなく前駆体の変換を実施できるよう、前記可溶性の重合体、前記前駆体並びに前記第1および第2の溶剤を選択することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

12. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、

正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、

前記第1の電荷担体注入層の上に、励起された際に放射を免するよう選択した

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、正の電荷担体を注入し得る第1の電荷担体注入層と、可溶性の共役重合体であって、励起された際に所定の波長の放射を免するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、負の電荷担体を注入し得る第2の電荷担体注入層と、

前記層によって電界をかけることを可能とする手段と、第2の電荷担体注入層と第1の層との間に配置された、不溶性半導体共役重合体の第2のパリヤ層とを備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

2. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層がインジウム-酸化錫(ITO)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

4. 請求項1、2または3のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の層が前駆体から共役重合体へと熱変換により変換されたものであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

5. 請求項1、2、3または4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の重合体層も放射を免し得るものとし、第1および第2の層の厚さが、これらの一部が該装置の発光帯域に少なくとも存在するよう選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

6. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2のパリヤ層が、PPVおよびPPVの前駆体共役重合体から調製される共役重合体およびポリ(2,5-ジメトキシ-1-フェニレンビニレン)PDMeOPVよりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

7. 請求項1乃至4のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置におい

バンドギャップを有する可溶性の半導体共役重合体の少なくとも1つの層を付着させ、

当該または最後の1つの可溶性の重合体層の上にパリヤ層を付着させ、前記パリヤ層は、不溶性で頗る半導体共役重合体からなり、

前記パリヤ層の上に、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる、

工程を含むことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

13. 請求項11または12記載のエレクトロルミネッセンス装置の製造方法において、第2の層を乾燥した後に前駆体の第3の層を載置する工程を更に含み、その後に熱処理工程を実施して第2および第3の層の前駆体をそれらの共役重合体へと変換することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

14. 請求項11、12または13のいずれかに記載の製造方法において、重合体および当該またはそれぞれの前駆体を載置する工程をスピンドルにより行うことを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

15. 請求項11記載の製造方法において、可溶性の重合体の第1の層を、クロロホルム、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフランのようなニーテル、シクロヘキサンのようなケトンよりなる群から選択される第1の溶剤の溶液中でMEHPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

16. 請求項10または14記載の製造方法において、前駆体の形態の第2の層を、メタノールおよび水よりなる群から選択される溶液中のPPVとすることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

17. 請求項11乃至15のいずれかに記載の製造方法によって製造したことを見出せるエレクトロルミネッセンス装置。

国際調査報告

PCT/GB 93/01573

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Classification	
Int.Cl. 5 H05B33/14; H05B33/10; C09K11/06			
II. FIELDS SEARCHED			
Classification Systems			
Int.Cl. 5	H05B	C09K	
Documentation Search Report International Application to the Patent Office and Oppositions are submitted to the Patent Office			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category I: Classification, see also classification of the prior art reports		Reference in Class Rep.	
E	EP,A,0 553 950 (TOSHIBA) 4 August 1993 see claims 1-14	1.2.5	
A	EP,A,0 443 861 (SUMITOMO) 28 August 1991 see claims 1-14	1.2.4.5. 7	
A	EP,A,0 390 551 (TOSHIBA) 3 October 1990 see claims 1-16	1.2.5	
A	WO,A,9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 see claims 1-28	6,7,10, 11,17	
		-/-	
IV. CERTIFICATION			
Date of the Annual Conference of the Management Bureau	Date of Meeting of the International Examining Bureau		
29 SEPTEMBER 1993	19.10.93		
European Patent Office	Signature of Examining Officer		
EUROPEAN PATENT OFFICE	DROUT H.C.		

B. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		NUED FROM THE EXCERPT SHEET
C/	Classification	Reference in Class Rep.
A	WO,A,9 203 490 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 cited in the application see claims 1-51	4-7,11
A	WO,A,9 013 148 (CAMBRIDGE RESEARCH) 1 November 1990 cited in the application	1,2,4,6, 7

国際調査報告

GB 9301573

SA 77290

This document contains the current family documents referred to in the present Examination report or the subsequently issued examination report.
The documents are to be considered in the European Patent Office (EPO) as:
The European Patent Office is to be very wary for those documents which are security prints for the purpose of information. 29/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family (numbers)	Publication date
EP-A-0553950	04-08-93	None	
EP-A-0443861	28-08-91	JP-A- 3244630 31-10-91 JP-A- 3273087 04-12-91 JP-A- 4145192 19-05-92	
EP-A-0390551	03-10-90	JP-A- 3230583 14-10-91 JP-A- 3230584 14-10-91 JP-A- 1115486 16-05-91	
WO-A-9203491	05-03-92	AU-A- 8416091 17-03-92 AU-A- 8501691 17-03-92 CA-A- 2089491 25-02-92 CA-A- 2089492 25-02-92 EP-A- 0544771 09-06-93 EP-A- 0544795 09-06-93 WO-A- 9203490 05-03-92	
WO-A-9203490	05-03-92	AU-A- 8416091 17-03-92 AU-A- 8501691 17-03-92 CA-A- 2089481 25-02-92 CA-A- 2089482 25-02-92 EP-A- 0544771 09-06-93 EP-A- 0544795 09-06-93 WO-A- 9203491 05-03-92	
WO-A-9013148	01-11-90	AU-B- 626415 30-07-92 AU-A- 5428590 16-11-90 EP-A- 0423283 24-04-91 JP-T- 4500582 30-01-92	

フロントページの続き

(72)発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナー

イギリス国、ケンブリッジシャイアー エスジー8 5キューティー ニュー ウインボール ケンブリッジ ロード 48

(72)発明者 パーン ポール レスリー

イギリス国、オックスフォード オーエックス クス1 3キューワイ サウス バークス ロード ダイソン ベリンズ ラボラトリ

ー (番地なし)

(72)発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディー40231 デュッセルドルフ カールゲッセン ストラーセ 170

(72)発明者 ブラウン アダム リチャード

オランダ国、ヴァル ケンスワード
553 ピーイー デ クレイエンビーグ

199

(72)発明者 バローグス ジエリミー ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シーピー5
8エヌエイチ リバーサイド 51

(72)発明者 グリーンハム ネイル

イギリス国、ケンブリッジ シーピー2
1ティーエル トリニティー レーン クレア カレッジ (番地なし)